

English translation of Claim 1 of Japanese laid-open Patent Application SHO
60(1985)-127149

Claim 1

A laminate having good surface gloss and scratch resistance, which comprises that a thermoplastic elastomer layer comprising polyolefin and ethylene/ α -olefin copolymer in which at least one of them is partially crosslinked, and a layer of partial ionomer resin containing free carboxyl group or 1-olefin/(meth)acrylic acid copolymer resin are strictly adhered.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-127149

⑬ Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開
B 32 B 27/32	1 0 1	6921-4F	昭和60年(1985)7月6日
27/28		7112-4F	
27/32	1 0 3	6921-4F	審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 表面光沢及び表面硬度良好な積層体及びその製造方法

⑯ 特 願 昭58-234350

⑰ 出 願 昭58(1983)12月14日

⑱ 発 明 者	米 倉 克 佳	市原市有秋台東3丁目2番地
⑲ 発 明 者	内 山 晃	市原市有秋台東3丁目2番地
⑲ 発 明 者	松 田 昭	市原市西広872番地の4
⑳ 出 願 人	三井石油化学工業株式会社	東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
㉑ 代 理 人	弁理士 鈴木 郁男	

明 細 書

1. [発 明 の 名 称]

表面光沢及び表面硬度良好な積層体
及びその製造方法

2. [特 許 請 求 の 範 疇]

- (1) ポリオレフィンとエチレン・α-オレフィン共重合体エラストマーとからなり、その少くとも一方が部分的に架橋されてなる熱可塑性エラストマー層と遊離カルボキシル基を含有する部分的アイオノマー樹脂層又は1-オレフィン・(メタ)アクリル酸共重合樹脂層とが強固に接合してなる表面光沢及び耐スクラッチ性の良好な積層体。
- (2) ポリオレフィンとエチレン・α-オレフィン共重合体エラストマーとからなり、その少くとも一方が部分的に架橋されてなる熱可塑性エラストマーと遊離カルボキシル基を含有する部分的アイオノマー樹脂層又は1-オレフィン・(メタ)アクリル酸共重合樹脂とを融解状態において強固に接合させることを特徴と

する表面光沢及び耐スクラッチ性の良好な積層体の製造方法。

3. [発 明 の 詳 細 を 説 明]

本発明は弾性、押出成形性及び耐熱性という熱可塑性エラストマーの長所と表面光沢及び耐スクラッチ性というアイオノマー又は1-オレフィン・(メタ)アクリル酸共重合体樹脂の長所とを兼備し、前者の欠点である無光沢及び後者の欠点である耐熱性欠如とを有しない材料の提供を目的とする。

従来、車両、船舶等のシール材、緩衝材又は内装材として、また家電部品、スポーツ用品、建築材等として用いられている熱可塑性エラストマーは表面光沢及び耐スクラッチ性に乏しいことから、それらが重視される分野である自動車等のプロテクタモール、ウインドシールドガasket、バンパーその他の材料としては、殆んど用いられなかつた。

本発明者等は熱可塑性エラストマーの上記欠点が部分的アイオノマー又は1-オレフィン・(メタ)アクリル酸共重合体樹脂との積層によつて実質的

に解消できるばかりでなく、アイオノマー等の欠点も同時に除去されることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は次の技術をその内容とするものである。

- (1) ポリオレフィンとエチレン・ α -オレフィン共重合体エラストマーとからなり、その少くとも一方が部分的に架橋されてなる熱可塑性エラストマー層と遊離カルボキシル基を含有する部分的アイオノマー樹脂層又は1-オレフィン・メタアクリル酸共重合樹脂層とが強固に接合してなる表面光沢及び耐スクラッチ性の良質な積層体。
- (2) ポリオレフィンとエチレン・ α -オレフィン共重合体エラストマーとからなり、少くとも一方が部分的に架橋されてなる熱可塑性エラストマーと遊離カルボキシル基を含有する部分的アイオノマー樹脂層又は1-オレフィン・メタアクリル酸共重合樹脂とを融解状態において、強固に接合させる積層体の製造方

(c₂)に、更に同一又は別異のポリオレフィン樹脂(a₁)又は(a₂)を配合して得られる熱可塑性エラストマー組成物

- (4) エチレンの単独重合体又はエチレンと他の少量のモノマーとの共重合体によつて代表されるペルオキシド架橋型ポリオレフィン樹脂(a₁)とプロピレンの単独重合体又はプロピレンと他の少量のモノマーとの共重合体によつて代表されるペルオキシド非架橋型ポリオレフィン樹脂(a₁)と、エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム(b₁)との組成物を動的に熱処理して得られる熱可塑性エラストマー組成物
- 本発明において、熱可塑性エラストマーの原料であるエチレン・ α -オレフィン共重合ゴムとは、例えばエチレン-プロピレン共重合ゴム、エチレン-プロピレン-非共役ジエン多元重合ゴム、エチレン-ブタジエン共重合ゴム、エチレン-1-ブテン共重合ゴム、エチレン-1-ブテン-非共役ジエン多元重合体ゴム等の1-オレフィンを主成分成分とする実質的に非晶質のエラストマー又

法。

尚、本発明における(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸及びメタアクリル酸の総称である。

本発明において、ポリオレフィンとエチレン・ α -オレフィン共重合エラストマーの部分架橋物とからなる熱可塑性エラストマーとしては、次の様な組成物を例示できる。

- (I) エチレン又はプロピレンの単独重合体又はこれらと少量の他のモノマーとの共重合体によつて代表される各種ポリオレフィン樹脂(a₁)及びエチレンと炭素数3~14の α -オレフィンとの二元重合体エラストマー又はこれらと更に各種の非共役ポリエン化合物とを重合させた三元重合体ゴム(b₁)の部分架橋物(c₁)からなる熱可塑性エラストマー組成物
- (II) ポリオレフィン樹脂(a₁)とエチレン・ α -オレフィン共重合体エラストマー(b₁)との組成物を動的に熱処理して得られる熱可塑性エラストマー組成物
- (III) ポリオレフィン樹脂(a₁)とエチレン・ α -オレフィン共重合体エラストマー(b₁)との組成物を動的に熱処理して得られた部分架橋物

はそれらの混合物である。中でも好ましいものはエチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-非共役ジエン多元重合体ゴムである。

ここで、非共役ジエンとは、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、2-エチリデン-5-ノルボルネン等をいゝ、中でも、ジシクロペンタジエン及び2-エチリデン-5-ノルボルネンを第三成分とする共重合体が好ましい。

これら二元又は多元重合体のムーニー粘度[ML₁₊₁(100℃)]は通常10~120、好ましくは40~80であり、またその炭素価(不飽和度)は好ましくは16以下である。

これらエラストマー中に含有される各構成単位の量は1-オレフィン部分において、エチレン単位/ α -オレフィン単位が50/50~90/10、好ましくは70/30~85/15(モル比)の割合であり、1-オレフィン(エチレン+ α -オレフィン)単位/非共役ジエン単位(多元重合体の場合)が通常98/2~90/10、好ましく

は、97/3～94/6（モル比）の割合である。

本発明の積層体の基材層を構成する部分架橋熱可塑性エラストマーにおいて、ポリオレフィンとエチレン・ α -オレフィン共重合エラストマーとからなる部分架橋物を構成する両者の配合比は通常、ポリオレフィン/エラストマーに基づいて、80/20～20/80、好ましくは70/30～30/70（重量比）に選ばれる。

上記部分架橋物を調製するには、原料エラストマー100重量部に対して、通常0.1～2重量部の有機ペルオキシドを配合し、動的に熱処理することによつて行なわれる。

ここで、動的に熱処理するとは、融解状態で混練することをいう。混練装置としては、ミキシングロール、パンバリーミキサー、押出機、ニーダー、連続ミキサー等を用い得る。通常は150～280℃において、1～20分間行なえばよい。

部分架橋を行なうに用いられる有機ペルオキシドとしては、ジキミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-

-ビス(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサシ、2,5-ジメチル-2,5-ビス(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサシ-3,1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサシ、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルペルオキシ)バレラート、ジベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゾアート等を挙げることができるが、中でも、臭気の少ない点スコッチ安定性の高い点で、ビスペルオキシド系化合物が好まれ、1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼンが最適である。

この部分架橋処理に際して、架橋助剤であるp-キノンジオキシム、p,p'-ジベンゾイルキノジオキシム等、多官能性化合物であるジビニルベンゼン(DVB)、エチレングリコールジメタクリレート等を併用することにより、均一な架橋を実現した部分架橋物は本発明の積層体の原料として、更に好適である。

熱可塑性エラストマーの調製に際しては、他の有機ペルオキシド非架橋型ゴム、例えばポリイソブテン及びブチルゴム(イソブテン-イソブレン共重合体)等並びに鉱物油系軟化剤、カーボンブラック、タルク、クレー、酸化防止剤その他の添加成分を配合することができる。

本発明において、ポリオレフィンとは、1-オレフィンの単独重合体、その2種以上の共重合体、1-オレフィンと共役又は非共役ジオレフィンとの共重合体、1-オレフィンと他の重合性ビニルモノマーとの共重合体及び上記ポリオレフィンに重合性ビニルモノマーの1種以上をグラフトした改質ポリオレフィン等であつて、X線回折測定法により求められる結晶化度通常50%以上、融解粘度指数[MI(190℃)又はMFR(230℃)]通常0.1～50g/10mm程度、ペルオキシド分解型のものが好ましい。

例えば、アイソタクチックポリプロピレン、プロピレンと他の15モル%以下の α -オレフィンとの共重合体、例えばプロピレン-エチレン共重

合体、プロピレン-1-ブテン共重合体、プロピレン-1-ヘキセン共重合体、プロピレン-4-メチル-1-ペンテン共重合体又はそれらのブレンドを挙げることができる。

これらのMFR(230℃)は5～20であることが好ましい。

本発明に用いられる部分的アイオノマー樹脂又は1-オレフィン・(メタ)アクリル酸共重合樹脂としては、熱可塑性エラストマーとの接合性及び耐スクラッチ性の点で、共重合体中に存在するカルボキシル基の含有量通常4～15モル%、好ましくは6～10モル%であつて、該基の通常60%以下、好ましくは40%以下がアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属イオン、好ましくはカルシウムイオン又は亜鉛イオンと結合しているものを挙げることができる。

本発明において、熱可塑性エラストマーと部分的アイオノマー樹脂又は1-オレフィン・(メタ)アクリル酸共重合樹脂とを積層成形する方法としては、次のものを例示できる。

- (a) 部分的アイオノマー樹脂又は1-オレフィン・(メタ)アクリル酸共重合樹脂と熱可塑性エラストマーとを同時多層押出する方法
- (b) 部分的アイオノマー樹脂又は1-オレフィン・(メタ)アクリル酸共重合樹脂と熱可塑性エラストマーとを多層射出成形する方法
- (c) 金型内に部分的アイオノマー樹脂又は1-オレフィン・(メタ)アクリル酸共重合樹脂成形体をインサートし、その表面に熱可塑性エラストマーを射出積層する方法
- (d) 金型内に熱可塑性エラストマー成形体をインサートし、その表面にアイオノマー樹脂又は1-オレフィン・(メタ)アクリル酸樹脂を射出積層する方法

これらの中でも、通常は(a)の方法が用いられる。

参 考 例 1.

- (i) エチレン-プロピレン-2-エチリデン-5-ノルボルネン三元重合エラストマー〔エチレン含有率78モル%、ヨウ素価15、ムーニー粘度 $ML_{1+4}(100^\circ\text{C})70$ 〕75部、

気中、210℃、滞留時間5分間で押出し、得られた押出物を動的に熱処理して熱可塑性エラストマーを得た。

参 考 例 2.

- (i) エチレン-プロピレン-ジシクロペンタジエン三元重合エラストマー〔エチレン単位含有率79mol%、ヨウ素価10、ムーニー粘度 $ML_{1+4}(100^\circ\text{C})70$ 〕70部、
- (ii) 参考例1で用いたと同一のポリプロピレン30部、
- (iii) 参考例1で用いたと同一の酸化防止剤0.3部。

上記(i)~(iii)を参考例1におけると同様に操作してベレット化及び部分架橋化を行ない、所望の熱可塑性エラストマーを得た。

参 考 例 3.

- (i) 参考例1において用いられたエラストマー65部、
- (ii) 参考例1において用いられたポリプロピレン20部、

- (iii) 結晶質ポリプロピレン〔 $MPR(230^\circ\text{C}, 2.16\text{Kg})11$ 、密度 0.91g/cm^3 、降伏点応力 370Kg/cm^2 ($ASTM D-638$)〕15部
- (iv) イソブテン-イソブレン共重合エラストマー〔不飽和度0.8モル%、ムーニー粘度 $ML_{1+4}(100^\circ\text{C})45$ 〕10部、
- (v) 酸化防止剤：テトラキス〔メチレン(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン0.3部。

上記(i)~(v)をバンバリーミキサーに装入し、窒素雰囲気中、180℃で5分間混練後、ロールを通してシート状としたものをシートカッターにより細断してベレット状にした。

次に、該ベレットに1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシ-iso-プロピル)ベンゼン0.3部をジビニルベンゼン0.5部に溶解分散させてなる溶液を加えて、ヘンシェルミキサーにより混合し、溶液をベレット表面に均一に付着させた。

次いでこのベレットを押出機により、窒素雰囲気

- (vi) プロピレン-エチレンランダム共重合体〔プロピレン単位含有率55mol%、 $MPR(230^\circ\text{C})0.5\text{g}/10\text{min}$ 〕15部、
- (vii) 参考例1において用いられた酸化防止剤0.3部。

上記(i)~(vii)を参考例1におけると同様に操作してベレット化及び部分架橋化を行ない、所望の熱可塑性エラストマーを得た。

積層体の表面光沢、耐スクラッチ性(表面硬度)、層間接着力については、次の様にして評価した。

表面光沢：JIS Z-8741 に準じて、光入射角 60° で測定した(以下、「 60° グロス」と略称することがある)グロス

耐スクラッチ性：JIS K-5401に定められたスクラッチ試験機を用い、鉛筆の硬度HB、荷重500gの条件下に成形品の表面を引掻き、その跡を次の基準で評価する

5：全く擦跡が認められない

4：僅かに擦跡が残る

3: 擦跡は残るが傷にはならない

2: 浅い傷が残る

1: 深い傷が残る

層間接着力: 試験片(巾20mm×長さ120mm)を成形品から切出し、剥離速度50mm/minで両層のT型剥離を行なう。

実施例 1.

部分的アイオノマー樹脂[MI(190℃)5g/10min、カルボキシル基含量8mol%、中和度19%、亜鉛塩型]を窒素雰囲気中、200℃において押出機中で融解し、他の押出機中で参考例1において得られた熱可塑性エラストマーを窒素雰囲気中、230℃において融解し、両者を同一金型中に押出して、同時二層成形を行なつた。

得られた二層積層体の評価結果を第1表に示す。

同表から、本発明品の部分的アイオノマー層表面は光沢、耐スクラッチ性共に通常のアイオノマー(比較例2)の表面光沢及び耐スクラッチ性と同等であるほか、本発明品における層間接着力は比較例2のそれを遙かに凌ぎ、熱可塑性エラスト

び耐スクラッチ性は通常のアイオノマー樹脂のそれらと全く同一であり、しかも、層間接着力においては、比較例2におけるそれを遙かに凌いでいることが判る。

実施例 3.

実施例1で用いたと同一の部分的アイオノマー樹脂及び参考例3の熱可塑性エラストマーを用いて、実施例1と同様に操作して、二層積層体を得た。

得られた積層体の評価結果を第1表に示す。

同表から、積層体の光沢側における60°グロス及び耐スクラッチ性は通常のアイオノマー樹脂のそれらと全く同一であり、しかも層間接着力においては、比較例2におけるそれを遙かに凌いでいることが判る。

比較例 1.

両層を共に参考例1で得られた熱可塑性エラストマーとして、同時二層押出を行なつて、積層体を得た。その評価結果を第1表に示す。

比較例 2.

マ-相互(比較例1)の場合に比しても、実質的に同等であることが判る。すなわち、比較例1における両層は同一の熱可塑性エラストマーであるから、その層間接着力は最大の筈であり、その値3.5Kg/cmに対して、本発明品における層間接着力3.3Kg/cmは殆んど同等である。

なお、比較例3は層間接着性に優れていることで定評あるEVA(エチレン-酢酸ビニル共重合体)と参考例1における熱可塑性エラストマーとの積層体の評価結果であつて、表面光沢及び層間接着力においては、本発明品と同等であるに拘らず、耐スクラッチ性においては大きく劣る場合のあることを示す為の例である。

実施例 2.

実施例1で用いたと同一の部分的アイオノマー樹脂及び参考例2の熱可塑性エラストマーを用いて、実施例1と同様に操作して、二層積層体を得た。

得られた積層体の評価結果を第1表に示す。同表から、積層体の光沢側における60°グロス及

アイオノマー樹脂[MI(190℃)10g/10min、カルボキシル基含有率10mol%、中和度72%、ナトリウムイオン型]を窒素雰囲気中、200℃において押出機中で融解し、以下は実施例1と同様に操作して二層積層体を得た。

得られた積層体の評価結果を第1表に示す。

比較例 3.

エチレン-酢酸ビニル共重合体[酢酸ビニル単位含有率14wt%、密度0.93g/cc、MI(190℃)1.4g/10min]を窒素雰囲気中、200℃において押出機中で融解させ、以下は実施例1と同様に操作して二層積層体を得た。

得られた積層体の評価結果を第1表に示す。

第 1 表

		実 施 例			比 較 例		
		1	2	3	1	2	3
構 成 層	光 沢 層	部分的アイ オノマー樹 脂	同 左	同 左	参考例1の 熱可塑性エ ラストマー	通常のアイ オノマー樹 脂	エチレンー 酢酸ビニル 共重合体
	基 材 層	参考例1の 熱可塑性エ ラストマー	参考例2の 熱可塑性エ ラストマー	参考例3の 熱可塑性エ ラストマー	同 上	同 左	同 左
光 沢 層	表面光沢60° グロス(%) (JIS Z 8741)	70	70	70	5	70	70
	耐スクラッチ 性 (JIS K 5401)	4	4	4	2	4	2
積 層 体	層間接着力 T 型剝離 (Kg/cm)	3.3	3.3	3.3	3.5	0.6	3.5